



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

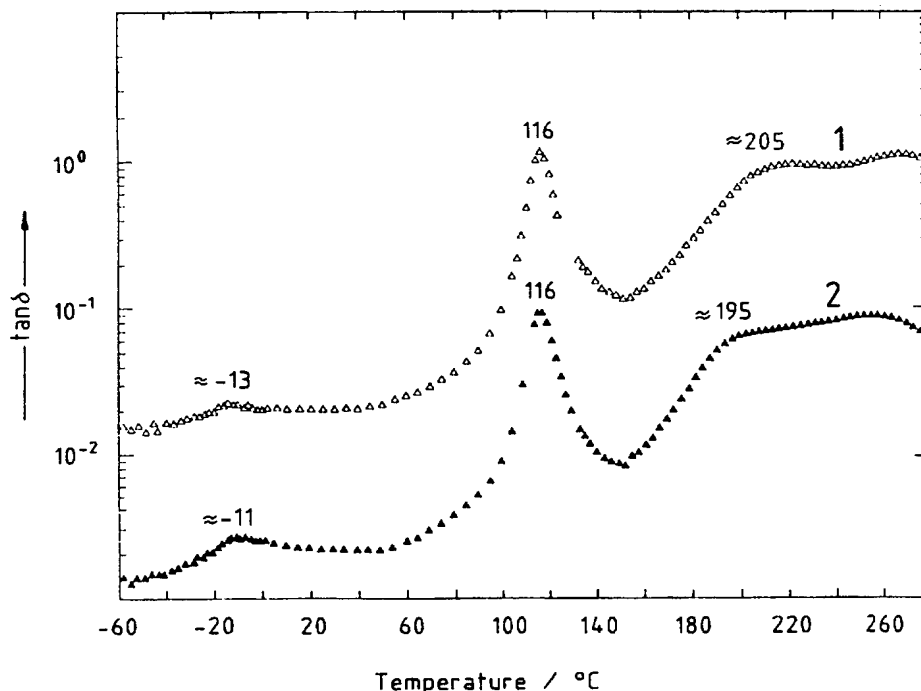
<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C08L 71/12</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/12572</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/03291</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>24. November 1993</b> (24.11.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 40 445.2      2. December 1992 (02.12.92)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GOTTSCHALK, Axel [DE/DE]; Hirschhornring 33, D-67435 Neustadt (DE). SEITZ, Friedrich [DE/DE]; von-Wieser-Strasse 1, D-67159 Friedelsheim (DE). STADLER, Reimund [DE/DE]; Scheurebenweg 31, D-55278 Mommenheim (DE). AUSCHRA, Clemens [DE/DE]; Am Jugendwerk 7, D-55122 Mainz (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Eckstrasse 19, D-67433 Neustadt (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

(54) Title: **MULTI-PHASE POLYMER BLENDS**

(54) Bezeichnung: **MEHRPHASIGE POLYMERMISCHUNGEN**

(57) Abstract

Described are multi-phase polymer blends containing: a) a polymer (A); b) an A-B-C block copolymer (B), made up of a block A, an elastic block B and a block C, blocks A, B and C being different from each other; plus c) at least one additional polymer (C) which is different from polymer (A) and copolymer (B) and is incompatible with polymer (A), polymer (A) being compatible with block A and incompatible with block C, polymer (C) being compatible with block C and incompatible with block A, the elastic block B having a glass transition temperature below +20 °C and blocks A, B and C being incompatible with each other.



**(57) Zusammenfassung**

Mehrphasige Polymermischungen, enthaltend: a) ein Polymer (A); b) ein A-B-C-Blockcopolymer (B), aufgebaut aus einem Block A, einem elastischen Block B und einem Block C, wobei die Blöcke A, B und C jeweils voneinander verschieden sind; c) sowie mindestens ein weiteres Polymer (C), welches von (A) und (B) verschieden ist und mit dem Polymeren (A) unverträglich ist, wobei das Polymer (A) mit dem Block A verträglich und mit dem Block C unverträglich ist, das Polymer (C) mit dem Block C verträglich und mit dem Block A unverträglich ist, der elastische Block B eine Glasatemperatur unterhalb von +20 °C aufweist und die Blöcke A, B und C miteinander unverträglich sind.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Mehrphasige Polymermischungen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft mehrphasige Polymermischungen, enthaltend

a) ein Polymer (A)

10

b) ein A-B-C-Blockcopolymer (B), aufgebaut aus einem Block A, einem elastischen Block B und einem Block C, wobei die Blöcke A, B und C jeweils voneinander verschieden sind,

15 c) sowie mindestens ein weiteres Polymer (C), welches von (A) und (B) verschieden und mit dem Polymeren (A) unverträglich ist,

wobei das Polymer (A) mit dem Block A verträglich und mit dem Block C unverträglich ist, das Polymer (C) mit dem Block C verträglich und mit dem Block A unverträglich ist, der elastische Block B eine Glastemperatur unterhalb von +20°C aufweist und die Blöcke A, B und C miteinander unverträglich sind.

25 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die daraus hergestellten Formkörper.

30 Polymermischungen, auch Polymerblends genannt, dienen im allgemeinen der Verbindung zweier unterschiedlicher Polymerer mit den jeweils wünschenswerten Eigenschaften der Einzelkomponenten, wobei möglichst die unerwünschten Eigenschaften kompensiert werden sollen. Auf diese Weise können mit neuen Blendzusammensetzungen andere Anwendungsgebiete erschlossen werden.

35

Jedoch zeigen makromolekulare Stoffe eine ausgeprägte Abneigung, sich mit anderen Polymeren zu vermischen, so daß Blendzusammensetzungen meist einen Verträglichkeitsvermittler enthalten.

40 Viele Probleme bei der Herstellung von Polymerblends aus mehreren, miteinander unverträglichen Polymeren entstehen durch eine unzureichende Phasenanbindung, d.h. Haftung zwischen den einzelnen Polymerphasen. Um eine bessere Phasenanbindung zu erreichen, werden den Mischungspartnern häufig Block- oder Pfropfcopolymere hinzugefügt. Bei den bisher bekannten Polymerblends ist die Phasenanbindung aber noch nicht voll befriedigend. Außerdem beobachtet man bei deren Verarbeitung das Entstehen von Hohlräumen

## 2

an den Grenzen der einzelnen Polymerphasen, die ihre Ursache in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Polymerphasen haben. Dies beeinträchtigt die mechanische Festigkeit, insbesondere die Zähigkeit und die Spannungsrißbeständigkeit der erhaltenen Polymerblends.

Weiterhin ist es bei der Herstellung von Polymerblends häufig schwierig, verschiedene Polymere in geeigneter Weise miteinander zu vermischen, da einige wichtige Polymere, beispielsweise Polyphenylenether (PPE) mit anderen Polymeren nur schwer verträglich sind. In solchen Fällen verwendet man häufig einen sogenannten Phasenvermittler, der die Mischbarkeit von zwei wenig verträglichen Polymeren verbessern soll. Aus der JP-A 01/054 052 ist in diesem Zusammenhang u.a. bekannt, ein Copolymer aus Styrol und Acrylnitril und/oder Methacrylat für PPE/ABS Blends zu verwenden. Die dabei erhaltenen Blends weisen aber eine unbefriedigende Zähigkeit sowie eine nicht ausreichende Spannungsrißbeständigkeit und Bindahtfestigkeit auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, mehrphasige Polymermischungen insbesondere aus wenig mischbaren Polymeren zur Verfügung zu stellen, die durch einen Verträglichkeitsvermittler mit möglichst vielen Polymeren gute Blendzusammensetzungen mit einer guten Phasenanbindung ergeben. Diese sollen sich durch eine gute Wärmeformbeständigkeit in Kombination mit einer sehr guten Zähigkeit (insbesondere multiaxialen Schlagzähigkeit) sowie Spannungsrißbeständigkeit und Bindahtfestigkeit auszeichnen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten mehrphasigen Polymermischungen gefunden. Bevorzugte Mischungen dieser Art sowie ihre Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten neben einem Polymeren (A) ein A-B-C-Blockcopolymer (B), welches aus einem Block A, einem elastischen Block B mit einer Glas temperatur unterhalb von +20°C, insbesondere unterhalb von 0°C und einem Block C bestehen, die jeweils voneinander verschieden sind. Bevorzugte mehrphasige Polymermischungen weisen einen solchen elastischen Block B auf, der aus einem Polymeren eines konjugierten Diens aufgebaut ist. Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Polymermischungen noch mindestens ein weiteres Polymer (C), welches von (A) und (B) verschieden und mit dem Polymeren (A) unverträglich ist. Dabei ist es auch wesentlich, daß das Polymere (A) mit dem Block A verträglich und dem Block C unverträglich ist, das oder die Polymere (C) mit dem Block C verträglich und mit dem Block A unverträglich ist und die Blöcke A, B und C miteinander unverträglich sind. Das Polymere (A) kann mit dem Block A struk-

## 3

turell sowohl identisch als auch verschiedenartig sein, sofern nur die Verträglichkeit gewährleistet ist. Ebenso kann das Polymere (C) mit dem Block C strukturell sowohl identisch als auch verschiedenartig sein, sofern auch hier die Verträglichkeit gegeben ist.

Die Wirkungsweise des A-B-C-Blockcopolymeren in den erfindungsgemäßen Polymermischungen beruht vor allem darauf, daß bei gleichzeitiger Haftung in den Polymeren (A) und (C) durch die Blöcke A und C eine weiche, elastische Zwischenphase in Gestalt des Blocks B ausgebildet wird. Die Verankerung im Polymer (A) erfolgt dabei durch die Verschlaufung dieses Polymeren mit dem Block A, die Haftung im Polymeren (C) bewirkt die Durchdringung mit dem Block C. Die weiche Zwischenphase (Block B) kann dabei Spannungen zwischen den Phasengrenzflächen aufnehmen und sowohl zur Verbesserung der Mischbarkeit als auch zur Erhöhung der Schlagzähigkeit des Blends beitragen.

Die Frage, ob und unter welchen Bedingungen zwei Polymere mischbar, d.h. verträglich sind, kann häufig nur experimentell ermittelt werden.

Unter der Verträglichkeit zweier Polymerkomponenten versteht man im allgemeinen die Mischbarkeit der Komponenten oder die Neigung des einen Polymeren, sich in der anderen Polymerkomponente zu lösen (siehe B. Vollmert, Grundriß der makromolekularen Chemie, Band IV, S. 222 ff, E. Vollmert-Verlag 1979).

Zwei Polymere sind umso besser verträglich, je geringer die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter ist. Derartige Parameter sowie die Mischungsenthalpie sind nicht einheitlich für alle Polymeren bestimmbar, so daß die Löslichkeit nur indirekt, z.B. durch Torsions-Schwingungs- oder DTA-Messungen bestimmbar ist, da bei Copolymeren die für die Einzelkomponenten charakteristischen Stufen entfallen.

Von einem mischbaren, d.h. verträglichen System aus zwei oder mehreren Polymeren kann zumindest dann ausgegangen werden, wenn dieses zumindest eines der folgenden Kriterien erfüllt:

40 - optische Klarheit

Ein Film aus miteinander verträglichen Polymeren erscheint optisch klar, sind diese aber unverträglich, so erscheint der Film optisch trübe. Im Zweifelsfall kann eine elektronenmikroskopische Untersuchung den Grad der Klarheit ermitteln.

- Glasstemperatur:

Miteinander mischbare, d.h. verträgliche Polymere zeigen bei thermischen Belastungen (DTA- oder DSC-Messungen) nur eine Glas-  
5 temperatur, die zwischen denen der Ausgangspolymeren liegt. Bei teilverträglichen Polymeren können zwei verschiedene Glas-temperaturen nachgewiesen werden, die sich aber aufeinander zube-  
wegen.

10 - Kernspinresonanz-(NMR)-Relaxation:

Eine sehr empfindliche Methode ist die Bestimmung der Polymer-  
mischbarkeit durch NMR-Relaxationszeitmessungen. Im Falle nicht  
mischbarer Polymere werden die Spin-Spin- bzw. Spin-Gitter-Re-  
15 laxationszeiten der reinen Polymere gemessen, im Falle mischbarer Polymere treten andere Relaxationszeiten auf.

- sonstige Methoden:

20 Andere anwendbare Verfahren, die zur Bestimmung der Mischbarkeit von Polymeren herangezogen werden können, sind Trübungsmessungen, Streumethoden (Lichtstreuung), IR-Spektroskopie und Fluoreszenz-  
techniken (L.A. Utracki "Polymer Alloys and Blends", S. 34 - 42, New York 1989).

25

Beispiele für miteinander mischbare Polymere sind in verschiedenen Monographien (z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut: Polymer Handbook, 3rd Edition, 1989) ausführlich dokumentiert.

30 Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Polymermischungen enthaltenen A-B-C-Blockcopolymeren (B) kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch sequentielle an-  
ionische Polymerisation (US-A 3 251 905, US-A 3 390 207, US-A 3 598 887, US-A 4 219 627).

35

Sind nicht alle drei Monomere in der gewünschten Reihenfolge an-  
ionisch polymerisierbar, so kann die Verfahrensweise dahingehend  
abgeändert werden, daß man nur zwei oder eines der Monomere poly-  
merisiert und mit anderen Methoden weiterverfährt, z.B. indem man  
40 radikalisch oder aber auch kationisch weiterpolymerisiert. Die Übergangsmöglichkeiten von anionischer Polymerisation auf andere Wachstumsmechanismen sind beispielsweise beschrieben in:

P. Rempp, E. Franta, J.E. Herz, Advances in Polymer Science 1988, S. 164 - 168.

45

## 5

Auch Monomere, die nur polykondensierbar sind, können in ein solches Dreiblockcopolymeres eingebracht werden, indem beispielsweise ein mit einer funktionellen Endgruppe versehenes, durch anionische Polymerisation hergestelltes Zweiblockcopolymeres bei  
5 der Polykondensation zugegeben wird (R.N. Young, R.P. Quirk, L.J. Fetters, Advances in Polymer Science, Vol. 56, S. 70, 1984).

Weiterhin können die A-B-C-Blockcopolymere (B) noch durch radikalische Polymerisation mit Hilfe von funktionellen Initiato-  
10 ren oder Makroinitiatoren hergestellt werden (G. Riess, G. Hurretz, P. Bahadur "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 2, 327 - 330, Wiley & Sons [1985]).

Nachfolgend sind einige Beispiele für solche A-B-C-Blockcopolymere (B) aufgeführt, die sich für die Zwecke der erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymermischungen besonders gut eignen. Dabei versteht es sich aber von selbst, daß die erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymermischungen nicht auf solche Polymermischungen beschränkt sind, die die nachfolgend aufgeführten A-B-C-Blockco-  
20 polymere (B) enthalten.

Als Beispiele für besonders geeignete A-B-C-Blockcopolymere (B) seien u.a. genannt:

25 A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polystyrol als Block A, einem statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerisat als elastischer Block B und Polyethylen als Block C. Derartige Blockcopolymere (B) können insbesondere mit Polystyrol als Polymer (A) und Polyethylen als Polymer (C) zu einer erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymer-  
30 mischung vereinigt werden.

A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polyethylen als Block A, einem statistischen Ethylen-But-1-en-Copolymerisat als elastischer Block B und Polymethylmethacrylat als Block C. Diese Blockcopolymere (B)  
35 eignen sich insbesondere für solche mehrphasigen Polymermischungen, die Polyethylen als Polymer (A) und Polymethylmethacrylat, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat oder Polyvinylchlorid als Polymer (C) enthalten.

40 A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polystyrol als Block A, Polybutadien als elastischer Block B und Polyhexamethylenadipinsäurediamid als Block C. Derartige Blockcopolymere (B) eignen sich vor allem für mehrphasige Polymermischungen aus Polystyrol oder Polyphenylenether als Polymer (A) und Polyamid als Polymer (C).

45

## 6

A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polystyrol als Block A, Polybutadien als elastischer Block B und Poly-ε-caprolacton als Block C. Derartige Blockcopolymere (B) eignen sich insbesondere in einer mehrphasigen Polymermischung mit Polystyrol oder Polyphenylenether als Polymer (A) und Polyester oder Polyvinylchlorid als Polymer (C).

10 A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polystyrol als Block A, Polybutadien als elastischer Block B und Poly-ε-caprolactam als Block C. Diese Blockcopolymere eignen sich u.a. für mehrphasige Polymermischungen aus Polystyrol oder Polyphenylenether als Polymer (A) und Polyamid 6 als Polymer (C).

15 A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polystyrol als Block A, Polybutadien als elastischer Block B und Polyethylenoxid als Block C, vorzugsweise verwendet in mehrphasigen Polymermischungen aus Polystyrol als Polymer (A) und Polyethylenoxid oder Polyoxyphenylensulfonphenylen als Polymer (C).

20 A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polymethylmethacrylat als Block A, Polybutadien als elastischer Block B und Polyhexamethylenadipinsäureamid als Block C, vorzugsweise verwendet in mehrphasigen Polymermischungen aus Polymethylmethacrylat, einem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat oder einem ABS-Copolymerisat als Polymer (A) und Polyamid 66 als Polymer (C).

30 A-B-C-Blockcopolymere (B) mit Polymethylmethacrylat als Block A, Polybutadien als elastischer Block B und Poly-ε-caprolactam als Block C, vorzugsweise verwendet in mehrphasigen Polymermischungen aus Polymethylmethacrylat, einem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat oder einem ABS-Copolymerisat als Polymer (A) und Polyamid 6 als Block C.

Besonders bevorzugte mehrphasige Polymermischungen weisen u.a.

- 35
- a) 10 bis 89 Gew.-% eines Polyphenylenethers als Polymer (A),
  - b) 1 bis 40 Gew.-% eines A-B-C-Blockcopolymeren (B), aufgebaut aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern der Acrylsäure oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen, sowie
  - c) 10 bis 89 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren (C),
- 45 welches von (A) und (B) verschieden ist, auf.



## 7

Als Polymere (A) enthalten derartige mehrphasige Polymermischungen 10 bis 89, bevorzugt 10 bis 79 und insbesondere 15 bis 50 Gew.-% eines Polyphenylenethers.

- 5 Die Polyphenylenether weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 10.000 bis 80.000, vorzugsweise von 20.000 bis 60.000 auf.

- Dies entspricht einer reduzierten spezifischen Viskosität ( $\eta_{red}$ )  
10 von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 und insbesondere 0,45 bis 0,6, gemessen in einer 0,5 gew.-%-igen Lösung in Chloroform bei 25°C nach DIN 53 726.

- Geeignete Polyphenylenether sind an sich bekannt und werden  
15 vorzugsweise durch oxidative Kupplung von in o-Positionen disubstituierten Phenolen hergestellt.

- Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Brom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise  
20 kein  $\alpha$ -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxireste, vorzugsweise mit bis zu  
25 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z.B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt  
30 werden.

- Vorzugsweise werden solche Polyphenylenether eingesetzt, die mit vinylaromatischen Polymeren verträglich, d.h. ganz oder weitestgehend in diesen Polymeren löslich sind (vgl. A. Noshay, Block  
35 Copolymers, S. 8 bis 10, Academic Press, 1977 und O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 117 bis 189).

- Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly-(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylenether). Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4  
45 Kohlenstoffatomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-pro-

pyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether) und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylenether).

Weiterhin sind Pfropfpolymeren aus Polyphenylenether und vinyl-  
5 aromatischen Polymeren wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol sowie funktionalisierte oder modifizierte Polyphenylenether wie sie z.B. aus WO-A 86/02086, WO-A 87/00540, EP-A-222 246, EP-A-223 116 und EP-A-254 048 bekannt sind, geeignet.

10

Das Polymer (A) kann bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-% durch ein vinylaromatisches Polymer ersetzt werden.

Das vinylaromatische Polymer ist vorzugsweise mit dem als Polymer  
15 (A) eingesetzten Polyphenylenether verträglich.

Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten und im Handel erhältlichen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1.500 bis 2.000.000, vorzugsweise im Bereich von 70.000 bis 1.000.000.

20

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der bereits erwähnten Monographie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen. Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlor-  
25 styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%), können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol  
30 und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, daß auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

35 Als Blockcopolymer (B) enthalten die erfindungsgemäßen Polymermischungen 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20, und insbesondere 5 bis 19 Gew.-% eines A-B-C-Blockcopolymeren, welches aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus  $C_1 - C_{18}$  Alkylestern der Acrylsäure oder  
40  $C_1 - C_{18}$  Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.

Unter Blockcopolymeren werden bekanntlich solche Copolymere verstanden, bei denen die unterschiedlichen Monomeren nicht statisch  
45 stisch in der Kette eingebaut sind, sondern in denen homopolymere Kettenabschnitte (Polymerblöcke) der verschiedenen Monomeren miteinander verknüpft sind. Bei Zweiblockcopolymeren der allgemeinen

## 9

Formel A-B ist der homopolymere Kettenabschnitt A mit dem homopolymeren Kettenabschnitt B eines anderen Monomeren verbunden.

Entsprechend wird bei Dreiblockcopolymeren der allgemeinen Formel  
5 A-B-C der homopolymere Kettenabschnitt B anschließend mit dem homopolymeren Kettenabschnitt C eines anderen Monomeren verbunden.

Die A-B-C-Blockcopolymeren B) zeichnen sich dadurch aus, daß der  
10 Block A mit dem Polyphenylenether A) verträglich ist und der Block C mit der weiteren Polymerkomponente C) verträglich ist. Unter der Verträglichkeit zweier Polymerkomponenten versteht man im allgemeinen die Mischbarkeit der Komponenten oder die Neigung des einen Polymeren, sich in der anderen Polymerkomponente zu lösen (siehe B. Vollmert, Grundriß der makromolekularen Chemie,  
15 Band IV, S. 222 ff, E. Vollmert-Verlag 1979).

Die in den erfindungsgemäßen Polymermischungen enthaltenen A-B-C-Blockcopolymere (B) weisen eine Glasübergangstemperatur der  
20 Blöcke A und C von größer 0°C, bevorzugt größer 80°C auf. Der Block B hat eine Glasübergangstemperatur von kleiner 0°C, bevorzugt von kleiner -30°C.

Die Gewichtsverhältnisse der Blöcke, bezogen auf das Block-  
25 copolymerisat (B), betragen:

10 bis 85, vorzugsweise 15 bis 80 und insbesondere 30 bis 60  
Gew.-% des Blockes A,

30 5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 60 und insbesondere 5 bis 40  
Gew.-% des elastischen Blockes B

10 bis 85, vorzugsweise 15 bis 80 und insbesondere 25 bis 60  
Gew.-% des Blockes C.

35

Im folgenden werden die einzelnen Aufbaukomponenten der A-B-C-Blockcopolymeren beschrieben:

Der Block A besteht aus einem vinylaromatischen Polymeren.

40

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der Monographie von O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

45

## 10

Es kommen sowohl Homo- als auch Copolymerisate von vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht.

Als monovinylaromatische Verbindungen kommen dabei insbesondere

- 5 Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Als Beispiele seien Chlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-tert.-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

- 10 Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von 1500 bis 2.000.000, 15 vorzugsweise von 50.000 bis 1.000.000 aufweisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z.B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen

- 20 im Alkylrest, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamide sowie N,N- oder N-alkylsubstituierten Derivate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Frage.
- 25 Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in den Styrolpolymerisaten enthalten. Entscheidend für den Gehalt an Comonomeren in der Polymermischung ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenerther. Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in 30 der US-A 4 360 618, der US-A 4 405 753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Scie. Band 22 (1982) Seite 705 ff beschrieben. Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seite 273 ff, Verlag 35 Chemie, Weinheim (1980) beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ( $M_w$ ) von 10.000 bis 500.000, vorzugsweise von 70.000 bis 300.000, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.
- 40 Der Block B besteht aus einem Polymeren eines konjugierten Diens mit 4 bis 16 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atomen.

Als Beispiele seien 1,3-Pentadien, alkylsubstituierte Diene wie 2,3-Dimethylbutadien oder konjugierte Hexadiene, Heptadiene sowie

- 45 Octadiene und cyclische Diene wie Cyclopentadien genannt, wobei Butadien und Isopren bevorzugt sind. Es können auch Mischungen

## 11

der konjugierten Diene zum Aufbau des Blockes B verwendet werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

- Das mittlere Molekulargewicht des Blockes B ist in weiten
- 5 Bereichen unkritisch. Es hat sich jedoch als vorteilhaft herausgestellt, wenn B ein ungefähr gleiches oder niedrigeres Molekulargewicht wie der Block A oder C aufweist. Das mittlere Molekulargewicht des Polymerblockes B ist beispielsweise durch Differenzbildung der Molekulargewichte von A und C zum mittleren
- 10 Molekulargewicht des A-B-C-Blockcopolymeren erhältlich.

- Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Blöcke A oder C ungefähr die gleiche oder eine größere Blocklänge aufweisen wie die Polymere (A) oder (C), mit denen die jeweiligen
- 15 Blöcke verträglich sind.

Als Monomere, welche den Block C des Copolymeren bilden, eignen sich C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder deren Mischungen.

- 20 Als Ester der Acrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder
- 25 Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

- Als Ester der Methacrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl,
- 30 n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylmethacrylat, bevorzugt Methylmethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

- 35 Die Verwendung von hydroxy-, epoxy- und aminofunktionellen Methacrylaten und Acrylaten ist ebenfalls möglich. Hierbei ist es vorteilhaft, die funktionellen Gruppen durch z.B. Trialkylsilylgruppen vor der Polymerisation zu schützen. Derartige Polymerisationsverfahren in Anwesenheit von Schutzgruppen sind bei S. Nakahama et al, Prog. Polym. Sci. Vol. 15, 299-335, 1990 beschrieben.
- 40

Als weitere Comonomere kann man bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, der folgenden beispielhaft aufgeführten Monomeren einsetzen:

45

## 12

- Vinylaromaten wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol oder p-tert.-Butylstyrol;
- p-Aminostyrol;
- p-Hydroxystyrol;
- 5 - p-Vinylbenzoesäure
- Acryl- und Methacrylsäure;
- Acryl- und Methacrylamid;
- Maleinsäure sowie deren Imide und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester;
- Fumarsäure sowie deren Imide und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester;
- 10 - Itakonsäure sowie deren Imide und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester;
- Acryl- und Methacrylnitril;
- Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Die Herstellung der A-B-C-Blockcopolymeren (B) kann nach bekannten Methoden der anionischen Blockcopolymerisation durch sequentielle Addition der Monomeren oder Kopplungstechniken erfolgen. Derartige Verfahren werden z.B. in den US-Patentschriften 3 251 905, 3 390 207, 3 598 887 und 4 219 627 ausführlich beschrieben. Als Initiatoren für die Polymerisation eignen sich alkalimetall-

20 organische Verbindungen, vorzugsweise Lithiumalkyle wie z.B. Methyllithium, Ethyllithium, n- oder s-Butyllithium oder Isopropyllithium. Besonders bevorzugt wird n- oder s-Butyllithium eingesetzt. Als Lösungsmittel für die Polymerisation eignen sich zweckmäßig geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlen-

25 wasserstoffe, wie z.B. n-Octan oder n-Hexan, sowie einfache oder substituierte cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Toluol, Benzol sowie jede beliebige Mischung der aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Vorteilhaft wird

30 Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet.

Als Lösungsmittelkomponenten sind ferner Ether wie Tetrahydrofuran oder Diethylether sowie tertiäre Amine wie z.B. Tetramethylethyldiamin oder Pyridin in Konzentrationen von 0,01 bis

35 20, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% geeignet. Bevorzugt ist Tetrahydrofuran.

Alle Einsatzstoffe müssen von sauerstoff- und protonenaktiven Verunreinigungen befreit werden, was z.B. durch Kontaktieren mit

40 Metallorganen oder durch adsorptive Reinigung, z.B. Calciumhydrid erfolgen kann. Die Durchführung der Polymerisation erfolgt unter Inertgasbedingungen bei Temperaturen von -100 bis +120°C, vorzugsweise bei -80 bis 80°C. Es wird bei Drücken gearbeitet, bei denen die Monomeren und Lösungsmittel bei der Polymerisations-

45 temperatur nicht verdampfen. Nach beendeter Polymerisation wird das Polymerisationsgemisch mit einer ausreichenden Menge Wasser,

## 13

Methanol oder Isopropanol versetzt, um die aktiven Endgruppen bzw. überschüssigen Initiator zu desaktivieren.

Im allgemeinen wird so vorgegangen, daß in einer ersten Polymerisationsstufe der vinylaromatische Kohlenwasserstoff zur Bildung des A-Blocks vollständig auspolymerisiert wird, im zweiten Polymerisationsschritt der Dienkohlenwasserstoff zur Bildung des B-Blocks vollständig umgesetzt wird. Dabei entstehen scharfe Übergänge zwischen den einzelnen Blöcken.

10

Es ist vorteilhaft, das lebende Anion des Polydienblockes mit sterisch gehinderte Gruppen tragende Verbindungen wie Diphenylethylen zu verkappen. Hierdurch wird ein Angriff des Anions auf die Estergruppierung des (Meth)acrylats vermieden und so wie es gewünscht ist, die Reaktion nahezu ausschließlich über die reaktive Doppelbindung der Meth(acrylate) weitergeführt.

Die so erhaltenen Blockcopolymeren (B) können nach üblichen Verfahren durch Hydrierbehandlung in Polymere übergeführt werden, in denen die aliphatischen ungesättigten Bindungen teilweise abgesättigt sind, d.h. die einen Hydrierungsgrad von 50 bis 100 Gew.-% aufweisen, bevorzugt 70 bis 100 und insbesondere 90 bis 100 Gew.-%.

Die Hydrierung wird vorzugsweise mit molekularem Wasserstoff und Katalysatoren auf Basis von Metallen oder Metallsalzen der achten Gruppe des Periodensystems durchgeführt. Sie kann in heterogener Phase z.B. mit Raney-Nickel oder bevorzugt in homogener Phase mit Katalysatoren auf Basis von Salzen, insbesondere Carboxylaten, Alkoxiden oder Enolaten des Kobalts, Nickels oder Eisens, die mit Metallalkylen, insbesondere mit Aluminiumalkylen, kombiniert sind oder homogen durch in situ erzeugte Diimine aus z.B. Tosylhydrazid erfolgen. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Blockcopolymeren werden u.a. in den US-Patentschriften 3 113 986 und 4 226 952 beschrieben.

Das Polymerisationsgemisch kann zur Isolierung des Polymeren nach bekannten Verfahren wahlweise direkt zur Trockne erhitzt oder mit Wasserdampf behandelt werden, wobei das Lösungsmittel abdestilliert wird. Es kann gleichfalls in einem Überschuß Nichtlösungsmittel wie z.B. Ethanol gefällt und mechanisch abgetrennt und getrocknet oder durch Extruderentgasung aufgearbeitet werden.

45

## 14

Der Restdoppelbindungsgehalt der olefinisch ungesättigten Bindungen wird durch Fourier-Analyse der Infrarotspektren oder durch iodometrische Titration nach Wijs sowie durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt.

5

Das Gewichtsverhältnis der Monomeren im Blockcopolymeren (B) kann nach üblichen Methoden bestimmt werden, z.B. durch oxidativen Abbau der unhydrierten Blockcopolymeren mit Osmiumtetroxid und gravimetrischer Analyse, IR-spektroskopisch oder über eine

10 Bestimmung des Brechungsindex.

Das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymeren (B), worunter im Rahmen dieser Erfindung das Zahlenmittel des Molekulargewichtes verstanden wird, soll größer 10.000, bevorzugt größer

15 50.000, insbesondere größer als 100.000 sein. Es wird, wie unten beschrieben, durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Bei der Charakterisierung der Blockcopolymeren (B) werden die folgenden Methoden verwendet:

20

Die mittleren Molekulargewichte  $M$  und Molekulargewichtsverteilungen (Zahlenmittel  $M_n$ , Gewichtsmittel  $M_w$ ,  $U$  (Uneinheitlichkeit)  $= M_w/M_n - 1$ ) werden durch Gelpermeationschromatographie anhand von Eichkurven für Polystyrol (Eichsubstanzen mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung:  $M_w/M_n$  ca. 1) bei 23°C in 0,125 gew.-%iger Tetrahydrofuranlösung bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,5 ml/min [vgl. G. Glöckner, "Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie", Verlag A. Hütig, Heidelberg, 1982] gemessen.

30

Die chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur des elastomeren Mittelblockes B (1,2 bzw. 1,4 Verknüpfung oder cis/trans Anteile des Diens im Block) wird üblicherweise durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen werden anhand dynamisch

35 mechanischer Analyse (Meßfrequenz: 1 rad/s) ermittelt.

Als Polymer (C) enthalten die erfindungsgemäßen Polymermischungen 10 bis 89, vorzugsweise 20 bis 80 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymere (A) bis (C),

40 mindestens ein weiteres Polymer (C), welches von (A) und (B) verschieden ist.

Das Polymer (C) ist mit dem als Polymer (A) verwendeten Polyphenylenether nicht verträglich.

45



## 15

Beispiele für derartige Polymere (C) sind ASA- oder ABS- oder SAN-Polymerisate oder Polymere aus C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub> Alkylestern der (Meth)acrylsäure oder Mischungen derartiger Polymere.

- 5 Das Mischungsverhältnis der Polymeren ist über weite Grenzen varriierbar; für den Fall der Mischung von (Meth)acrylaten mit ASA, ABS oder SAN ist jedoch zu beachten, daß diese nur bis zu einem Acrylnitrilgehalt bis zu 27 Gew.-% (bis 250°C), bis zu 25 Gew.-% (bis 300°C), bezogen auf den Gesamtgehalt an z.B. ABS, 10 mischbar sind.

Bevorzugte ASA-Polymerisate sind aufgebaut aus einer Weich- oder Kautschukphase aus einem Pfropfpolymerisat aus:

- 15 C<sub>1</sub> 50 bis 90 Gew.-% einer Pfropfgrundlage auf Basis von
- C<sub>11</sub> 95 bis 99,9 Gew.-% eines C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylacrylats und
- 20 C<sub>12</sub> 0,1 bis 5 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und
- C<sub>2</sub> 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus
- 25 C<sub>21</sub> 20 bis 50 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und
- C<sub>22</sub> 10 bis 80 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren 30 Mischungen,

in Mischung mit einer Hartmatrix auf Basis eines SAN-Copolymeren C<sub>3</sub>) aus:

- 35 C<sub>31</sub> 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und
- C<sub>32</sub> 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 40 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Bei der Komponente C<sub>1</sub>) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter -20, insbesondere unter -30°C aufweist.

## 16

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere C<sub>11</sub>) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert.-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat  
5 genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht C<sub>11</sub> + C<sub>12</sub> eines  
10 polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d.h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat,  
15 Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

Verfahren zur Herstellung der Pfropfgrundlage C<sub>1</sub> sind an sich  
20 bekannt und z.B. in der DE-B 1 260 135 beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.  
25

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, daß der Latex des Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel d<sub>50</sub>) im Bereich  
30 von etwa 200 bis 700, insbesondere von 250 bis 600 nm aufweist. Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

35

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

40 ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

Der Anteil der Pfropfgrundlage C<sub>1</sub> am Pfropfpolymerisat C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>.

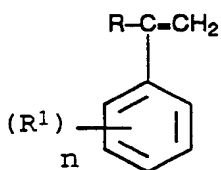
45

## 17

Auf die Pfropfgrundlage C<sub>1</sub> ist eine Pfropfhülle C<sub>2</sub> aufgepfropft, die durch Copolymerisation von

- 5 C<sub>21</sub> 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 90 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

10



15

wobei R Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und R<sup>1</sup> Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

20

- C<sub>22</sub> 10 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70 und insbesondere 20 bis 70 gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen erhältlich ist.

25

Beispiele für substituierte Styrole sind  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- $\alpha$ -Methylstyrol, wovon Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol bevorzugt werden.

- 30 Bevorzugte Acryl- bzw. Methacrylsäureester sind solche, deren Homopolymere bzw. Copolymerisate mit den anderen Monomeren der Komponente C<sub>22</sub>) Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C aufweisen; prinzipiell können jedoch auch andere Acrylsäureester eingesetzt werden, vorzugsweise in solchen Mengen, so daß sich
- 35 insgesamt für die Komponente C<sub>2</sub> eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> oberhalb 20°C ergibt.

- Besonders bevorzugt werden Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen und Epoxygruppen enthaltende Ester wie Glycidylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat. Als ganz besonders bevorzugte Beispiele seien Methylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und n-Butylacrylat genannt, wobei letzterer aufgrund seiner Eigenschaft, Polymerisate mit sehr niedriger T<sub>g</sub> zu bilden, vorzugsweise in nicht zu hohem Anteil eingesetzt wird.

45

## 18

Die Pfropfhülle C<sub>2</sub>) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

- 5 Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z.B. in der DE-PS 12 60 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357 und DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmisch-  
10 polymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol bzw. substituierten Styrolderivaten und (Meth)Acrylnitril bzw. (Meth)Acrylsäureestern.

Das Pfropfmischpolymerisat C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> weist im allgemeinen eine  
15 mittlere Teilchengröße von 100 bis 1.000 nm, im besonderen von 200 bis 700 nm, (d<sub>50</sub>-Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren C<sub>1</sub>) und bei der Pfropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in  
20 der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938 beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z.B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

25 Zum Pfropfpolymerisat (C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>) zählen im Rahmen dieser Erfindung auch die bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente C<sub>2</sub>) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate.

30 Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate angeführt:

- 1: 60 Gew.-% Pfropfgrundlage C<sub>1</sub> aus  
C<sub>11</sub> 98 Gew.-% n-Butylacrylat und  
C<sub>12</sub> 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und  
35 40 Gew.-% Pfropfhülle C<sub>2</sub> aus  
C<sub>21</sub> 75 Gew.-% Styrol und  
C<sub>22</sub> 25 Gew.-% Acrylnitril
- 2: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 5 Gew.-% einer ersten Pfropf-  
40 hülle aus Styrol  
und  
35 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus  
C<sub>21</sub> 75 Gew.-% Styrol und  
C<sub>22</sub> 25 Gew.-% Acrylnitril

45

## 19

3: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1

5 Die als Komponente C<sub>3</sub>) enthaltenen Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50.000  
10 bis 500.000, insbesondere von 100.000 bis 250.000.

Das Gewichtsverhältnis von (C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>):C<sub>3</sub> liegt im Bereich von 1:2,5 bis 2,5:1, vorzugsweise von 1:2 bis 2:1 und insbesondere von 1:1,5 bis 1,5:1.

15

Geeignete SAN-Polymere als Komponente C) sind vorstehend (siehe C<sub>31</sub> und C<sub>32</sub>) beschrieben.

Die Viskositätszahl der SAN-Polymerisate, gemessen gemäß  
20 DIN 53 727 als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C liegt im allgemeinen im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 80 ml/g.

ABS-Polymere als Polymer (C) in den erfindungsgemäßen mehr-  
25 phasigen Polymermischungen weisen den gleichen Aufbau wie vorstehend für ASA-Polymere beschrieben auf. Anstelle des Acrylatkautschukes C<sub>1</sub>) der Pfropfgrundlage beim ASA-Polymer werden üblicherweise konjugierte Diene, wie vorstehend beim Aufbau des Blockes B des ABC Copolymerisates beschrieben, eingesetzt, so daß sich für  
30 die Pfropfgrundlage C<sub>4</sub> vorzugsweise folgende Zusammensetzung ergibt:

C<sub>41</sub> 70 bis 100 Gew.-% eines konjugierten Diens und  
C<sub>42</sub> 0 bis 30 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei  
35 olefinischen nicht-konjugierten Doppelbindungen

Pfropfaufgabe C<sub>2</sub> und die Hartmatrix des SAN-Copolymeren C<sub>3</sub>) bleiben in der Zusammensetzung unverändert. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich. Die Herstellverfahren sind dem  
40 Fachmann bekannt, so daß sich weitere Angaben hierzu erübrigen.

Das Gewichtsverhältnis von (C<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>):C<sub>3</sub> liegt im Bereich von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2.

45 Als Polymer (C) in den erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymermischungen kommt weiterhin ein Polymer aus einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkylester der (Meth)acrylsäure oder deren Mischungen in Betracht, wie sie

## 20

vorstehend beim Aufbau des Blockes C des A-B-C Blockcopolymeren bereits beschrieben wurden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymermischungen auch üb-  
5 liche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Der Anteil dieser Zusätze beträgt im allgemeinen nicht mehr als 60, insbesondere nicht mehr als 50 und ganz besonders nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus den Polymeren (A) bis (C) und diesen Zusatzstoffen und Hilfsmitteln.

10

Als Zusatzstoffe seien genannt Hitze- und Lichtstabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente in üblichen Mengen. Weitere Zusatzstoffe sind Verstär-  
kungsmittel wie Glasfasern, Asbestfasern, Kohlenstoff-Fasern,  
15 aromatische Polyamidfasern und/oder Füllstoffe, Gipsfasern, synthetische Calciumsilikate, Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide.

Auch niedermolekulare oder hochmolekulare Polymere kommen als  
20 Zusatzstoffe in Betracht, wobei Polyethylenwachs als Gleitmittel besonders bevorzugt ist.

Als Pigmente kommen z. B. in Frage  $\text{TiO}_2$  und Ruße.

25 Bei Verwendung von  $\text{TiO}_2$  liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 50 - 400 nm, insbesondere 150 - 240 nm. Techn. Verwendung finden Rutile und Anatas, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z. B. Al-oxid, Si-Oxiden, Oxiden des Zn oder Siloxanen beschichtet sind.

30

Als Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Auflage 1980).

Als geeignet seien die Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die  
35 durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt.

Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  und die Oberflächen im Bereich von  $10^2$  bis  $10^4$   $\text{m}^2/\text{g}$  (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von  $10^2$  bis  $10^3$   $\text{ml}/100$  g  
40 (ASTM d 2414).

Als zusätzliche Flammenschutzmittel können insbesondere phosphor-  
haltige Verbindungen in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Phosphorsäu-  
45 reester, Phosphinsäureester, Phosphinoxide, Phosphor und org.

## 21

Phosphate, die in Kombination mit einem Triazinderivat oder Polytetrafluorethylen eingesetzt werden können.

Über Art und Menge dieser Zusatzstoffe lassen sich die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte in weitem Maße steuern.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymermischungen erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Polymere (A), (B) und (C) bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 320°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie z. B. Knetern, Banburymischen und Einschnckenextrudern, vorzugsweise mit einem Zweischneckenextruder. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Polymere kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei Polymere vorgemischt sein oder es können auch alle Polymere gemeinsam gemischt werden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermischungen kann auch aus Lösung geeigneter Lösungsmittel erfolgen.

Eine bevorzugte Herstellweise der Polymermischungen erfolgt durch Lösen der einzelnen Polymere in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran oder  $\text{CHCl}_3$ /Toluol bei Temperaturen von 20 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60°C. Nachdem die einzelnen Polymere gelöst und intensiv gemischt wurden, wird die Mischung mit einem Überschuß eines Alkohols z.B. Methanol gefällt, das Lösungsmittel abgetrennt und die Polymermischung bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet.

Die Herstellung der Probekörper erfolgt üblicherweise durch Verpressen der Schmelze in geeigneten Preßformen bei Temperaturen von 200 bis 320°C.

Aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen lassen sich ebenso z. B. durch Spritzguß oder Extrusion Formkörper mit einer guten Phasenanbindung herstellen. Diese weisen eine sehr gute Wärmeformbeständigkeit in Kombination mit einer sehr guten Zähigkeit sowie verbesserte Spannungsrißbeständigkeit und Bindenahtfestigkeit auf. Insbesondere zeigen derartige Formkörper eine überaus große Deformationsfähigkeit, bevor der duktile Bruch erfolgt.

40

Infolge dieses Eigenschaftsspektrums eignen sich die aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen herstellbaren Formkörper besonders für Anwendungen im z.B. Automobilbau, Haushaltsbereich, sonstige Bauteile (Gehäuse).

45

## 22

## Beispiele

## I. Herstellung des A-B-C Blockcopolymere

## 5 1. Reinigung der Monomeren:

Alle Arbeitsschritte wurden unter Stickstoff ausgeführt.

## Styrol:

10

Die Reinigung von Styrol erfolgte durch Vortrocknen über fein gepulvertem Calciumhydrid. Zur Feinreinigung wurde das Styrol an einer Hochvakuumlinie entgast und umkondensiert. Vor dem Einkondensieren in die Monomerbürette wurden 100 g Styrol mit

15

Dibutylmagnesium versetzt und drei Stunden gerührt.

## Butadien:

20

In einem üblichen Druckgefäß wurden je 100 g Butadien und 10 ml einer 0.5 molaren Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Butadien wurde aus der Vorratsflasche einkondensiert und mindestens drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

25

## 1,1-Diphenylethylen:

30

1,1-Diphenylethylen wurde mit soviel einer 12%igen Lösung von sekundärem Butyllithium in Cyclohexan/Isopentan versetzt, bis sich die charakteristische tiefrote Farbe des Anions bildete. Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

## Methylmethacrylat:

35

Methylmethacrylat wurde über Calciumhydrid vorgetrocknet. Die Feinreinigung erfolgte durch Entgasen und Umkondensieren im Hochvakuum. Vor dem Einkondensieren in die Monomerbürette wurde das Methylmethacrylat mit Triethylaluminium versetzt. Es wurden dabei ca. 5 ml einer 1.0 molaren Lösung von Triethylaluminium in Hexan pro 100 ml Hexan eingesetzt.

40

Die gereinigten und entstabilisierten Monomeren Styrol und Methylmethacrylat wurden bis zum Verbrauch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert.

45



## 23

Reinigung des Lösungsmittels:

Tetrahydrofuran technischer Qualität wurde über 6 Stunden mit fein gepulvertem Calciumhydrid unter Rückfluß gehalten.

5     Danach wurde in eine zweite Destillationsapparatur abdestilliert. Das THF wurde solange mit Kalium am Rückfluß erhitzt, bis die notwendige Reinheit erreicht war. Kriterium war dabei die sofortige Bildung des roten Anions des 1,1-Diphenylethylens bei Zugabe von Butyllithium zu einer Probe des THF,  
10     die mit wenig 1,1-Diphenylethylen versetzt wurde.

2.   Anionische Polymerisation

15     Die erforderliche Menge Styrol (siehe Tabelle 1) wurde in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel vorgelegt. Diese Lösung wurde auf -85°C abgekühlt. Die berechnete Menge Initiator (sekundäres Butyllithium) (siehe Tabelle 1) wurde zugegeben, wodurch die anionische Polymerisation des Styrolmonomeren gestartet wurde, erkennbar an der stattfindenden exothermen  
20     Reaktion - die eine leichte Temperaturerhöhung bewirkt - und der orangeroten Farbe des entstehenden Styrylanions. Nach ca. 20 min. wurde eine kleine Probe der Lösung zur Molekulargewichtsbestimmung des Polystyrolblocks abgetrennt und in Methanol gefällt.

25     Die Temperatur wurde auf ca. -50°C erhöht. Anschließend wurde die berechnete Menge Butadien (siehe Tabelle 1) in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Dabei entfärbte sich die Lösung. Nach vollständiger Einkondensation des Butadiens wurde die  
30     Temperatur auf ca. -15°C gesteigert. Das Reaktionsgemisch wurde 4 bis 5 Stunden weitergerührt. Unter diesen Bedingungen reagierte das Butadien quantitativ ab.

35     Zur Verkappung des Polyanions wurde Diphenylethylen in das Reaktionsgefäß eingespritzt. Innerhalb von wenigen Minuten bildete sich die tiefrote Farbe des Diphenylethylenanions. Danach wurde die Temperatur wieder auf -60 bis -70°C abgesenkt. Eine geringe Menge der Lösung wurde an dieser Stelle zu analytischen Zwecken entnommen.

40     Unter starkem Rühren wurde die benötigte Menge Methylmethacrylat langsam zugetropft. Die Lösung entfärbte sich dabei sofort. Nachdem die gesamte Menge an Methylmethacrylat zugegeben war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion die  
45     Temperatur auf -50°C angehoben und noch ca. 30 min. gerührt. Danach wurde das Triblockcopolymer in Wasser ausgefällt.

## 24

Nach der oben beschriebenen Methode können Triblockcopolymere mit beliebigem Verhältnis von Styrol : Butadien : Methylmethacrylat hergestellt werden. Auch die Blocklängen und das Gesamtmolekulargewicht unterliegen keiner Beschränkung.

5

Tabelle 1: Herstellung der A-B-C-Blockcopolymere (Polymere B1 - B4); eingesetzte Mengen der Monomeren

		B1	B2	B3	B4
10	Styrol/g	38	38	48	44
	Butadien/g	38	38	17	6
	MMA/g	24	24	35	50
	THF/ml	1400	1400	1400	1400
15	sek.-BuLi/12%ig in Cyclohexan/Isopentan	0,31 ml Lösung	0,31	0,33	0,40
	1,1-Diphenylethylen/g	0,05	0,05	0,05	0,05

## II. Herstellung der mehrphasigen Polymermischungen

20

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Polymer C

25 Ein durch kontinuierliche Lösungspolymerisation erhältliches SAN-Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 80/20 (VZ = 83 ml/g; gemessen gemäß DIN 53 727 als 0,5 gew.-%ige Lösung in DMF bei 23°C.)

30 Polymer A

Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einer reduzierten Viskosität ( $\eta_{red} = 0,56$ ) von 0,56 (gemessen als 1 gew.-%iger Lösung in Chloroform bei 30°C gemäß DIN 53 728).

35

Polymer B1

40 Poly(styrol-b-butadien-b-methylmethacrylat)-Blockcopolymer hergestellt durch anionische Polymerisation (wie oben beschrieben) mit einem mittleren Molekulargewicht von  $M_n = 237.000$  (Zahlenmittel) und einer Uneinheitlichkeit von 0,08. Die Zusammensetzung betrug 38,0 Gew.-% Polystyrol, 38,0 Gew.-% Polybutadien und 24 Gew.-% Polymethylmethacrylat. Der Polybutadien-Mittelblock besteht zu 90 Mol-% aus 1,2-Einheiten.

45

## 25

## Polymer B2

Wie Polymer B1, nur wurde das Dreiblockcopolymer zusätzlich hydriert. Dazu wurde das Dreiblockpolymer in Toluol gelöst (1 Gew.-%) und mit einem vierfachen molaren Überschuß an Tosylhydrazid (bezogen auf die im Butadienblock enthaltenen Doppelbindungen) 5 Stunden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gehalten. Es wurde ein Hydrierungsgrad > 99% erhalten.

## 10 Polymer B3

Hydriertes Poly(styrol-b-butadien-methylmethacrylat)-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 210.000$  (Zahlenmittel) und einer Uneinheitlichkeit von 0,06. Die Zusammensetzung betrug 48 Gew.-% Polystyrol, 17 Gew.-% Polybutadien und 35 Gew.-% Polymethylmethacrylat. Die Hydrierung wurde wie bei der Komponente B2 beschrieben durchgeführt (Hydrierungsgrad > 99 %).

## Polymer B4

20

Hydriertes Poly(styrol-b-butadien-b-methylmethacrylat)-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 180.000$  (Zahlenmittel) und einer Uneinheitlichkeit von 0,05. Die Zusammensetzung betrug 44 Gew.-% Polystyrol, 6 Gew.-% Polybutadien und 50 Gew.-% Polymethylmethacrylat. Die Hydrierung wurde wie beim Polymer B2 beschrieben durchgeführt (Hydrierungsgrad > 99 %).

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen ( $M_n$  = Zahlenmittel,  $M_w$  = Gewichtsmittel,  $U = M_w/M_n - 1$ ) wurden durch Gelpermeationschromatographie gegenüber Polystyrol-Eichstandards bestimmt (s. Beschreibung S. 10). Die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur des Polybutadien-Mittelblocks wurde durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (Gerät: AC 300 der Firma Bruker) bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) wurden durch dynamisch mechanische Analyse bei einer Meßfrequenz von 1 rad/s ermittelt (Gerät: Rheometrics Solido Analyser RSA II).

## Herstellung der Polymermischungen

Die Polymere A) bis C) wurden in Tetrahydrofuran (1,2 Gew.-%) bei 50°C gelöst und im zehnfachen Überschuß Methanol gefällt. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und das erhaltene Material wurde im Vakuum drei Tage bei 50°C getrocknet. Die Herstellung der Probestkörper erfolgte durch Verpressen in der Schmelze mit geeigneten Preßformen auf einer heizbaren Vakuumhydraulikpresse bei 240°C für 45 Minuten.

## 26

Tabelle 2: Zusammensetzung der Polymermischungen

5	1	18 A	9 B 1	73 C
	2	17 A	17 B 1	67 C
	3	33 A	17 B 2	50 C
	4	33 A	17 B 3	50 C
	5	33 A	17 B 4	50 C
10	1*	20 A	-	80 C
	2*	40 A	-	60 C

\*) zum Vergleich

## III. Eigenschaften der Polymermischungen

15

## 1. Dynamisch mechanische Analyse

Tabelle 3: Einfluß des Dreiblockcopolymeren B1 auf das Phasenverhalten der Polymermischungen

20	Versuch	Tg (PB)	Tg (PPE)
	1	- 13	205
	2	- 11	195
	1*	-	227

25 Die Versuche der Tabelle 3 zeigen die Wirksamkeit des unhydrierten Dreiblockcopolymeren B1 als Phasenvermittler am Beispiel von Polymermischungen mit Polyphenylenether A und Poly(styrol-co-acrylnitril) C. Ein Kriterium für die Verträglichkeit ist die Veränderung der Glastemperaturen in der Mischung gegenüber den

30 Reinkomponenten, wie sie beispielsweise durch die Fox-Gleichung beschrieben werden kann (H.-G. Elias: Makromoleküle, 5. Auflage 1990, Basel, Heidelberg, New York, S. 854 ff.). Diese wurden durch dynamisch-mechanische Analyse bestimmt. Die entsprechenden

35 Meßkurven für die Versuche 1 und 2 sind in der Figur 1 wiedergegeben. Dabei tritt eine enorme Verschiebung des Glasübergangs des Polyphenylenethers beim Zusatz des Dreiblockcopolymeren auf (von 227°C für reines PPE auf 205°C bzw. 195°C bei Zusatz von 9 bzw. 17 Gew.-% Dreiblockcopolymer). Dies ist ein indirektes Maß für die

40 Verträglichkeit des Polyphenylenethers und den Polystyrol-Endblöcken des Dreiblockcopolymeren. Es liegt hier keine grobdisperse reine PPE-Phase vor, sondern eine fein dispergierte Mischphase aus Polyphenylenether und Polystyrol-Blöcken. Dagegen liegt in den Mischungen eine reine Polybutadienphase vor, zu erkennen an den relativ schwachen Glasübergängen bei -13 bzw. -11°C. Die

45 Polybutadien-Blöcke bilden damit eine elastomere Zwischenschicht zwischen den beiden Hartphasen. In der zweiten Hartphase, dem Poly(styrol-co-acrylnitril) ist das Blockcopolymer wieder veran-

## 27

kert, d.h. hier liegt Mischbarkeit zwischen dem Poly(styrol-co-acrylnitril) und dem Polymethylmethacrylat-Endblock des Dreiblockcopolymeren vor. Bedingt durch die geringe Differenz der Glastemperaturen von Poly(styrol-co-acrylnitril) und Polymethyl-

5 methacrylat bleibt in diesem Fall die Lage der Glasübergangstemperatur von Poly(styrol-co-acrylnitril) nahezu unverändert.

Die Polybutadien-Zwischenphasen werden auch mit hydrierten Blockcopolymeren beobachtet. Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse für

10 Mischungen von Polyphenylenether mit Poly(styrol-co-acrylnitril), die jeweils die gleiche Menge (17 Gew.-%) verschiedener hydrierter Dreiblockcopolymere enthalten. Die Verwendung hydrierter Blockcopolymere bietet gegenüber den unhydrierten Blockcopolymeren den Vorteil größerer thermischer Stabilität.

15

Tabelle 4: Einfluß der hydrierten Dreiblockcopolymere (B2,B3,B4) auf das Phasenverhalten der Polymermischungen

20

Versuch	Tg (PEB)	Tg (PPE)
3	-41	210
4	-43	200
5	-42	212
2*	-	227

25

Das Verhalten der hydrierten Dreiblockcopolymere (B2,B3,B4) in den ternären Mischungen ist ähnlich wie das der nicht hydrierten Dreiblockcopolymere. Die verwendeten Dreiblockcopolymere unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren unterschiedlichen

30 "EB"-Gehalt. ("EB" steht für die Struktur des hydrierten Polybutadien). In allen drei Fällen ist die Lage der Glastemperatur des elastomeren Mittelblocks bei etwa -40°C. Der Glasübergang der Polyphenylenether-Phase ist bei allen drei Blends gegenüber dem

35 Homopolymer deutlich erniedrigt und zeigt wieder die Durchmischung von Polyphenylenether und den Polystyrol-Endblöcken des Dreiblockcopolymeren. Der Absolut-Wert der Absenkung der Glastemperatur hängt von der Länge des Polystyrolblocks und dem Gewichtsverhältnis von Polyphenylenether zu Polystyrol ab. Diese

40 Durchmischung der Polystyrol-Endblöcke mit dem Polyphenylenether kommt nicht durch eine Mizellbildung der Dreiblockcopolymere in der Polyphenylenether-Phase zustande, was einer Schlagzähmodifizierung entsprechen würde. Vielmehr sind die Dreiblockcopolymere an der Phasengrenze angereichert. Würden die Dreiblockcopolymere

45 mizellar im Polyphenylenether verteilt sein, so würden neben den "EB"-Mikrodomänen auch reine Polymethylmethacrylat-Mikrodomänen vorliegen. Mechanisch dynamische Messungen zeigen jedoch, daß

keine Relaxation von reinen Polymethylmethacrylat-Mikrodomänen auftritt. Der elastomere "EB"-Mittelblock des Dreiblockcopolymeren bildet somit eine reine Mikrophase. Die Polymethylmethacrylat-Endblöcke sind im Poly(styrol-co-acrylnitril) verankert und die Polystyrol-Endblöcke sind mit dem Polyphenylenether durchmischt. Das bedeutet, daß die Polyphenylenetherphase fein dispergiert vorliegt.

## 2. Bruchmechanik zur Charakterisierung der Phasenhaftung

10

### Meßmethode:

In einer Spannungs-Dehnungs-Apparatur wurden die jeweils 4 cm langen Formkörper eingespannt (beidseitig) und in der Probenmitte durch Krafteinwirkung gebrochen. Die Figuren 2 bis 6 zeigen die aufzuwendende Kraft als Funktion des Vorschubs. Die Stelle der Kurven, welche durch einen Pfeil gekennzeichnet ist, zeigen den Beginn der Deformation. ( $\bar{A}$  = integrierte Fläche der Kurve  $\hat{=}$  Schädigungsarbeit).

20

Figur 2 zeigt das Bruchverhalten der Polymere C

Figur 3 zeigt das Bruchverhalten eines ASA-Polymeren mit einem Kautschukgehalt (Weichphasengehalt) von 28 Gew.-%, der Gesamtgehalt an Pfropfkautschuk beträgt 46,6 Gew.-%

25

Figur 4 zeigt das Bruchverhalten einer PPE/SAN-Mischung gemäß Vergleichsbeispiel 2\*

Figur 5 zeigt das Bruchverhalten der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 3

30

Figur 6 zeigt das Bruchverhalten einer Mischung aus den Polymeren A und C mit einem Blockcopolymeren gemäß JP-A 01/54052, welches aus einem Polystyrolblock mit einem  $M_n$  (Zahlenmittel) von 78.000 und einem PMMA-Block mit einem  $M_n$  (Zahlenmittel) von 91.000 (46/54 Gewichtsverhältnis) besteht und durch anionische Polymerisation erhältlich ist.

35

40

Die Mengenverhältnisse der Blendzusammensetzung betragen:

50 Gew.-% SAN (Polymer C)  
33 Gew.-% PPE (Polymer A)  
17 Gew.-% Styrol/PMMA Blockcopolymer (Polymer B\*)

45

## 29

Der Vergleich insbesondere von Fig. 3 mit Fig. 5 zeigt, daß die erfindungsgemäße Polymermischung bei einem Gehalt von 33 Gew.-% des amorphen Polymers PPE ein wesentlich höheres Zähigkeitsniveau aufweist im Vergleich zu einer reinen ASA-Abmischung, welche insgesamt einen erheblich größeren Kautschukanteil aufweist als die erfindungsgemäße Mischung.

Im Vergleich zum Blend ohne Copolymer (Fig. 4) und den aus dem Stand der Technik bekannten Blends (Fig. 6) ist die Zähigkeit wesentlich besser. Die sehr gute Phasenanbindung des erfindungsgemäßen Blends zeigt sich darüber hinaus auch im Bruchbild der Proben. Diese sind durch kontinuierliche Crazebildung fast homogen weiß.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Mehrphasige Polymermischungen, enthaltend
    - a) ein Polymer (A)
    - b) ein A-B-C-Blockcopolymer (B), aufgebaut aus einem Block A, einem elastischen Block B und einem Block C, wobei die Blöcke A, B und C jeweils voneinander verschieden sind,
    - c) sowie mindestens ein weiteres Polymer (C), welches von (A) und (B) verschieden und mit dem Polymeren (A) unverträglich ist,
- wobei das Polymer (A) mit dem Block A verträglich und mit dem Block C unverträglich ist, das Polymer (C) mit dem Block C verträglich und mit dem Block A unverträglich ist, der elastische Block B eine Glastemperatur unterhalb von +20°C aufweist und die Blöcke A, B und C miteinander unverträglich sind.
2. Mehrphasige Polymermischungen nach Anspruch 1, wobei der elastische Block B eine Glastemperatur unterhalb von 0°C aufweist.
  3. Mehrphasige Polymermischungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der elastische Block B aus einem Polymer eines konjugierten Diens aufgebaut ist.
  4. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend
    - a) 10 bis 89 Gew.-% eines Polyphenylenethers als Polymer (A)
    - b) 1 bis 40 Gew.-% eines A-B-C-Blockcopolymeren (B), aufgebaut aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> Alkylestern der Acrylsäure oder C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen,
    - c) 10 bis 89 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren (C), welches von (A) und (B) verschieden ist.

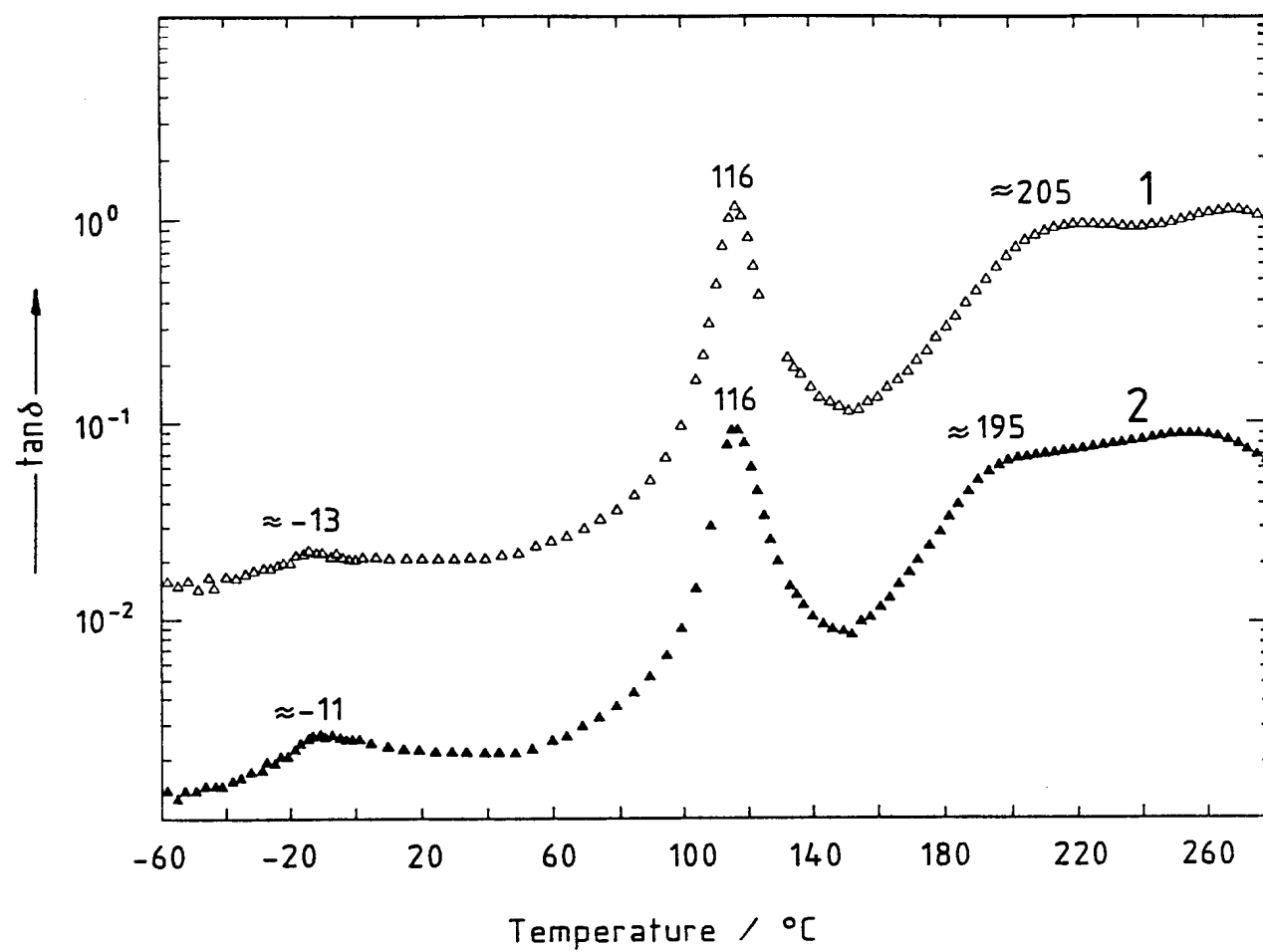


## 31

5. Mehrphasige Polymermischungen nach Anspruch 4, wobei das Polymer (A) bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf (A), durch ein vinylaromatisches Polymer ersetzt ist.
- 5 6. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 oder 5, wobei das A-B-C-Blockcopolymer (B) durch sequentielle anionische Polymerisation erhältlich ist.
- 10 7. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 bis 6, in denen der Block A des A-B-C Blockcopolymeren (B) aus Polystyrol aufgebaut ist.
- 15 8. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 bis 7, wobei der Block B des A-B-C Blockcopolymeren (B) aus Polybutadien oder Polyisopren aufgebaut ist.
- 20 9. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 bis 8, wobei der Block C des A-B-C Blockcopolymeren (B) aus Polymethylmethacrylat aufgebaut ist.
- 25 10. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 bis 9, in denen die Blöcke A und C des A-B-C-Blockcopolymeren (B) eine Glasübergangstemperatur größer 0°C und der Block B eine Glasübergangstemperatur kleiner 0°C aufweist.
- 30 11. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 bis 10, in denen das A-B-C-Blockcopolymer (B), bezogen auf (B), aus
- 10-85 Gew.-% des Blockes A  
5-80 Gew.-% des Blockes B  
10-85 Gew.-% des Blockes C
- aufgebaut ist.
- 35 12. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 4 bis 11, in denen die Komponente (C) aus einem ASA oder ABS oder SAN-Polymeren oder einem Polymer eines C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkylester der Acrylsäure oder eines C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub> Alkylester der Methacrylsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.
- 40 13. Verwendung der mehrphasigen Polymermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.
- 45 14. Formkörper erhältlich aus den mehrphasigen Polymermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 12.

$-1/4-$ 

FIG.1



- 2 / 4 -

FIG.2

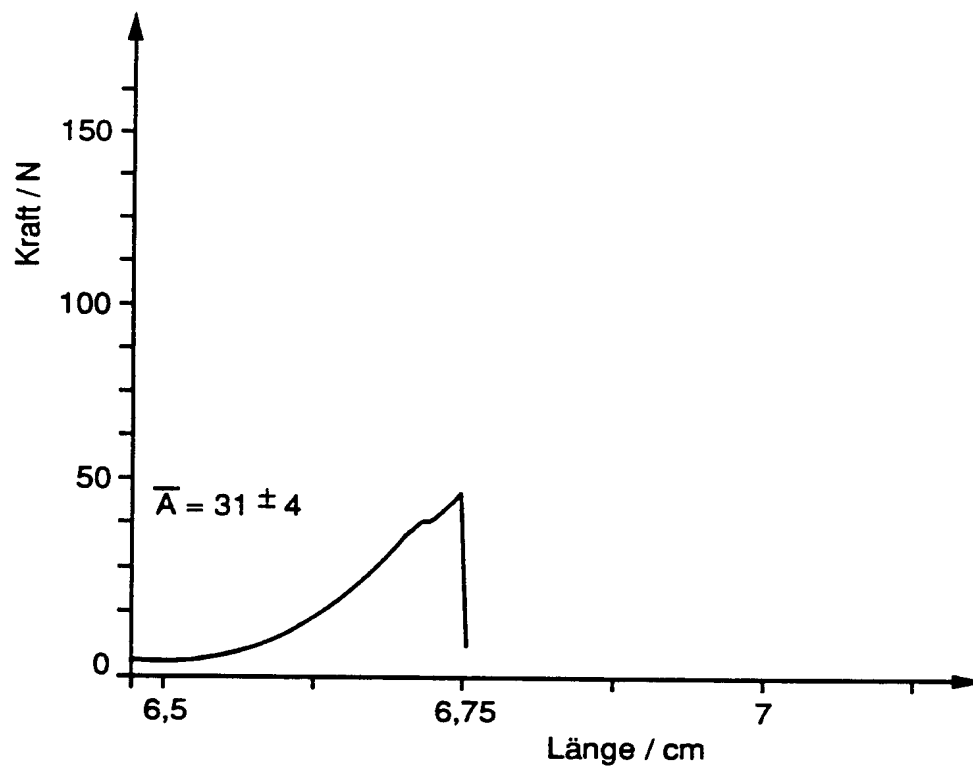
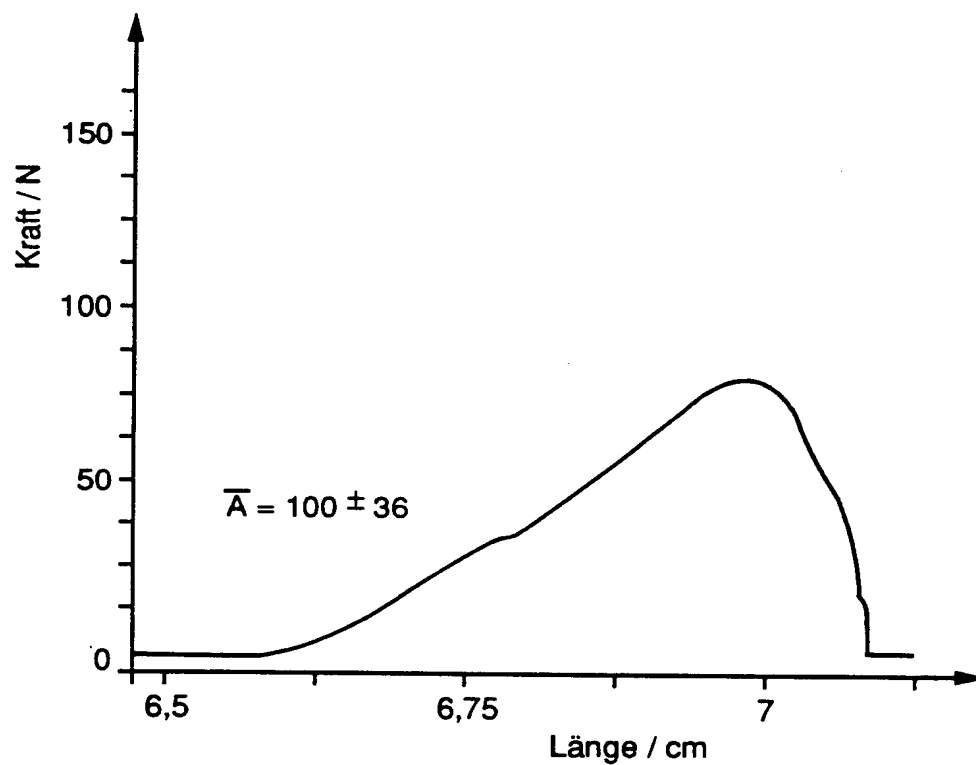


FIG.3



- 3 / 4 -

FIG.4

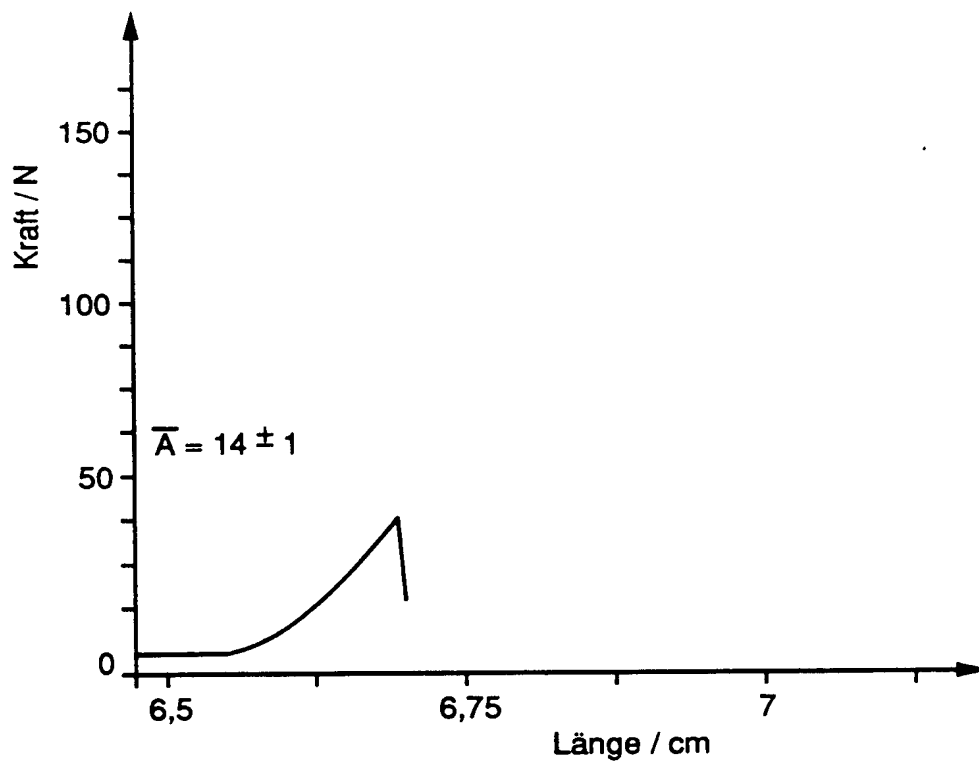
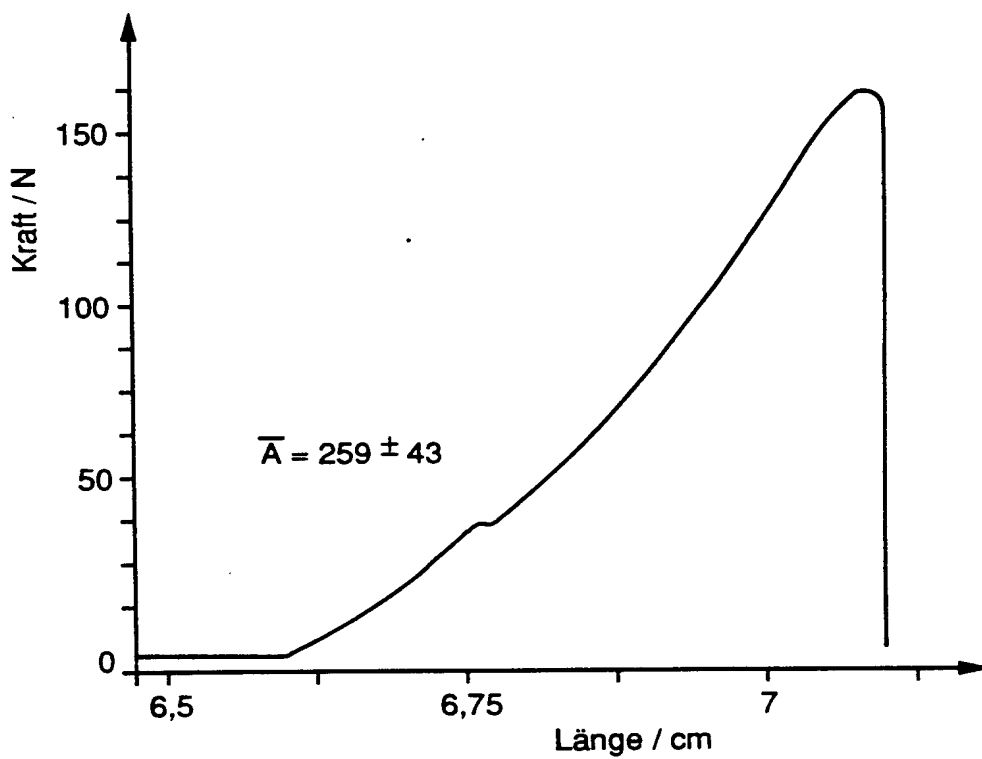
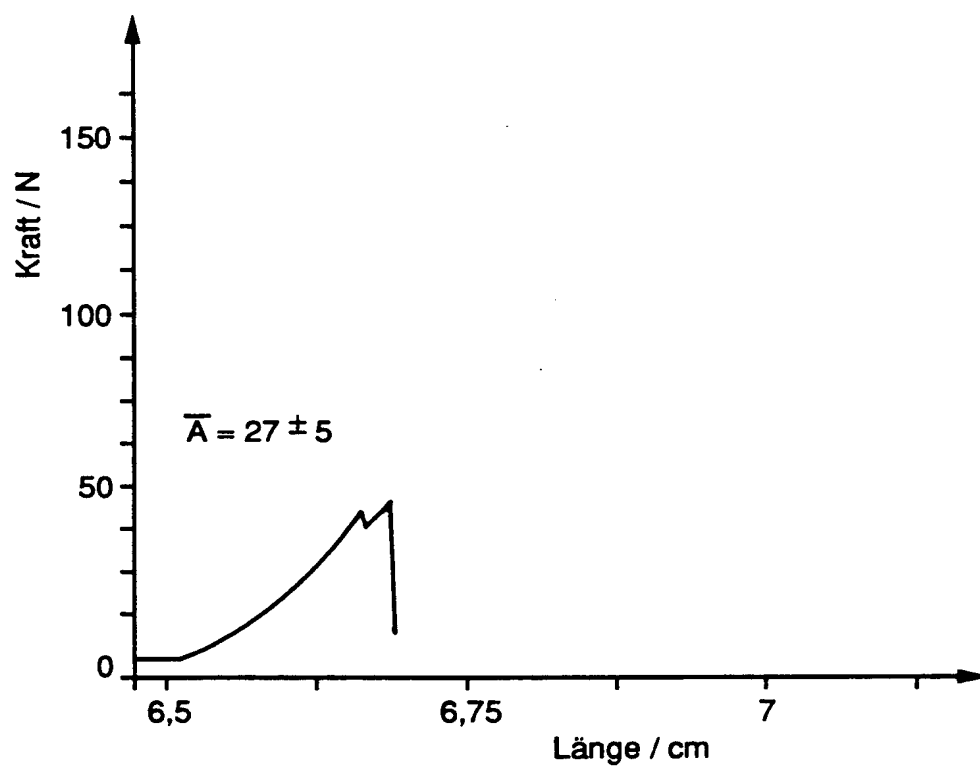


FIG.5



- 4 / 4 -

FIG.6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/03291

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 08 L 71/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 08 L 71/00, C 08 L 53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0 506 076 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 30 September 1992 (30.09.92), claims; examples; page 7, line 15 - page 8, line 18 ---	1-14
A	EP, A1, 0 497 012 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 05 August 1992 (05.08.92), claims; examples ---	1-14
A	EP, A2, 0 475 157 (BASF) 18 March 1992 (18.03.92), claims; examples; page 4, line 35 - page 5, line 26 ---	1-14
A	EP, A2, 0 400 506 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 05 December 1990 (05.12.90), examples; claims; page 3, line 17 - page 5, line 51 -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 March 1994 (08.03.94)

Date of mailing of the international search report

6 April 1994 (06.04.94)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03291

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 08 L 71/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 08 L 71/00, C 08 L 53/00

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0 506 076 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 30 September 1992 (30.09.92), Ansprüche; Beispiele; Seite 7, Zeile 15 - Seite 8, Zeile 18.	1-14
A	EP, A1, 0 497 012 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 05 August 1992 (05.08.92), Ansprüche; Beispiele.	1-14
A	EP, A2, 0 475 157 (BASF) 18 März 1992 (18.03.92), Ansprüche; Beispiele; Seite 4, Zeile 35 - Seite 5, Zeile 26.	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

08 März 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 6. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

TENGLER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0 400 506 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 05 Dezember 1990 (05.12.90), Beispiele; Ansprüche; Seite 3, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 51. -----	1-14



# ANHANG

zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

# ANNEX

to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

# ANNEXE

au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/EP 93/03291 SAE 82669

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der im obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentdokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche		Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A2	506076	30-09-92	EP A3 506076 JP A2 4296341	21-04-93 20-10-92
EP A1	497012	05-08-92	NL A 9100149	17-08-92
EP A2	475157	18-03-92	CA AA 2050526 DE A1 4029190 EP A3 475157 JP A2 4258664	15-03-92 19-03-92 28-10-92 14-09-92
EP A2	400506	05-12-90	EP A3 400506 JP A2 3095245	25-09-91 19-04-91